4293

Zur Kenntniss der Biazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosoph. Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl von Baur-Breitenfeld

aus **Tutzing.**

Tag der mündlichen Prüfung: **30. Juli 1895.**

FÜRTH.
Buchdruckerei Erich Spandel.
1896.

4293

Zur Kenntniss der Biazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosoph. Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl von Baur-Breitenfeld

aus **Tutzing.**

Tag der mündlichen Prüfung: **30. Juli 1895.**

ACAD. LUDWIGS-MAX. BIBL.

FÜRTH,
Buchdruckerei Erich Spandel.
1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0165

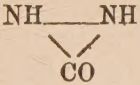
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

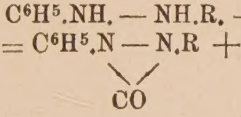
gewidmet.

Einleitung.

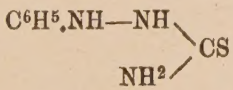
Freund und Goldsmith[1]) gelangten vor mehreren Jahren durch Einwirkung von Phosgen auf die Säurederivate des Phenylhydrazins zu einer Reihe schön krystallisirter Körper, welche sie zunächt als Derivate des hypothetischen Carbizins



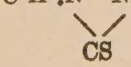
auffassten, indem sie die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufend dachten.



Einen ähnlich konstituirten, jedoch schwefelhaltigen Körper hatte schon E. Fischer[2]) durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid



mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlorammonium erhalten, welchem er die Constitution

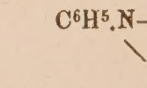


---

[1]) Diese Berichte 21, 2456.
[2]) An. Chem. Pharm. 212. 326.

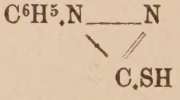
erteilte und mit dem Namen „Phenylsulfocarbizin“ belegte.

Diese Verbindung charakterisirte sich als secundäre Base und liess sich leicht methyliren und acetyliren.

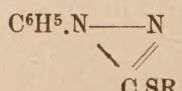


Eingehendere Versuche von Freund und Goldsmith über die Einwirkung von Thiophosgen auf die Phenylhydrazide ergaben später die Thatsache, dass wohl die Wirkungsweise derjenigen von Phosgen gleichkomme, jedoch erfüllte sich die Erwartung mit den von E. Fischer beschriebenen Körpern identische Verbindungen zu erhalten, nicht, die Körper erwiesen sich als isomer.

Eine Erklärung dieser Isomerie glaubten sie in der Annahme zu finden, dass dem Fischer'schen Phenylsulfocarbizin die Formel



und den Derivaten die Formel



zukomme.

Die Constitution dieser Carbizine suchten vor kurzer Zeit Harries[1]) und Löwenstein aufzuklären und fanden hiebei, dass käufliches Phenylmethylhydrazin, welches ca. 30 % Methylanilin enthält

[1]) Bericht 27, 861.

und dem sie noch 40 % zusetzten mit Schwefelkohlenstoff Diphenylmethylsulfosemicarbazid bildet.

$$C^6H^5.N—CH^3.CS.NH.NH.CH^3.C^6H^5$$

Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf dieses Semicarbazid konnten sie leicht Methylanilin abspalten und resultirte so ein Hydrochlorat eines Körpers wie

$$C^6H^5N.CH^3.N:CS$$

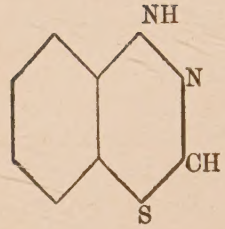
der identisch ist mit dem von E. Fischer dargestellten Phenylmethylsulfocarbizin, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylsulfocarbizin erhalten.

Da bei der Leichtigkeit der Bildung eine Wanderung der Methylgruppe vom ersten zum zweiten Stickstoffatom nicht angenommen werden konnte, so fanden sie, dass die bisherige Constitutionsformel unwahrscheinlich sei. Da auch nach Fischer die Senfölformel ausgeschlossen war, vermuteten sie, dass das Schwefelatom in den Phenylkern unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringkomplexes eingegriffen habe.

Den Beweis hiefür lieferten sie in der Tat durch das Verhalten des Phenylsulfocarbizins und seiner Methylverbindung gegen schmelzendes Alhali. Aus dem Ersteren bekamen sie das Amidothiophenol, aus dem Zweiten das Methylamido-o-thiophenol, welche sie beide in Form ihrer Disulfide isolirten.

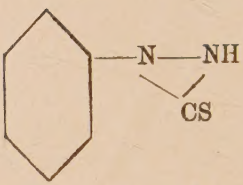
Dementsprechend sind die Formeln des Phenylsulfocarbizins und des Phenylmethylsulfocarbizins jetzt folgendermassen zu schreiben:

I.



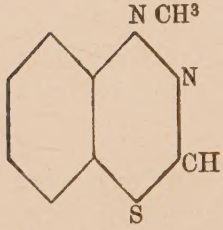
neue Formel

statt



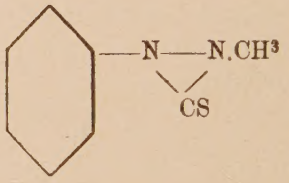
alte Formel

II.



neue Formel

statt



alte Formel

Freund[1]) fand bei nochmaliger Aufnahme seiner Arbeit über die Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf die Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins, dass nicht Derivate des hypothetischen Carbizins entstehen, indem die genannten Verbindungen nicht als

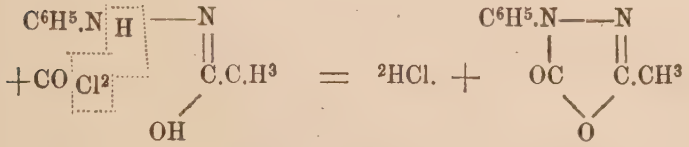
$$R.NH.NH.CO(S)R$$

reagirten, sondern in einer tautomeren Form in Reaktion treten

$$\begin{array}{l} C^6H^5NH—NH.CO.CH^3 \\ \quad\quad C^6H^5NH.N. \\ = \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OH.C.CH^3 \end{array}$$

[1]) Bericht 20, 2821 b.

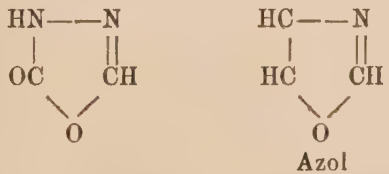
und sich unter Abspaltung von Salzsäure stickstoffhaltige Körper mit ringförmigen Complexen bilden, welchen sie in Anlehnung an die Nomenklatur von Hantzsch kurzweg den Namen „Biazolon“ beilegten.



Oxybiazolon.

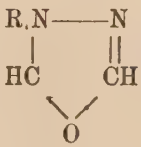
Hantzsch hat für diejenigen stickstoffhaltigen Ringe, in denen eine $(CH)^2$ Gruppe durch ein zweiwerthiges Element ersetzt ist, den Namen „Azol“ eingeführt.

Vergleicht man nun die von Freund u. A. zuerst dargestellten Ringkomplexe



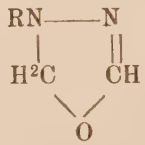
Azol

mit dem Azol, so springe die Aehnlichkeit beider sofort ins Auge. Führt man also für die Verbindung

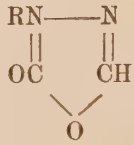


den Namen „Biazol“ ein, welcher das Vorhandensein eines zweiten für die Methingruppe eingetretenen Stickstoffatoms ausdrückt, so ergeben sich gemäss der in anderen Körperklassen durchgeführ-

ten Nomenkaltur die Namen **„Biazolin“** und **„Biazolon“** für die Formeln

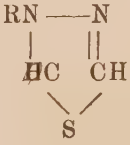


Biazolin

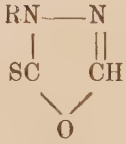


Biazolon

Tritt nun an Stelle des Ringsauerstoffes des Biazolons Schwefel, so resultirt das Thiobiazolon,



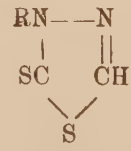
während durch Austausch des Ketonsauerstoffes gegen Schwefel



Pseudo-Thiobiazolon

erhalten wird.

Durch Austausch von Ring- und Ketonsauerstoff gegen Schwefel bildet sich



Dithiobiazolon

Freund führte die Condensation von Phosgen und Thiophosgen anfangs nur an Derivaten des Phenylhydrazins aus, wobei er zu Derivaten obiger Körper gelangte. Später jedoch wurde diese Reaktion auch durch Hilbringshaus[1]), Schuftan, Thielo und Wolf auf Abkömmlinge anderer Hydrazine — p-Tolyl-Naphtylhydrazin — ausgedehnt und hiebei gleiche Resultate erzielt.

Gelegentlich einer Untersuchung von M. Busch[2] über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Hydrazine erhielt er zunächst aus Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur das bereits schon früher von E. Fischer hergestellte phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin,

$$(C^6H^5NH.NH^2)^2 + CS^2 = \begin{matrix} C^6H^5NH.NH \\ C^6H^5NH.NH^2.HS \end{matrix} \diagdown\!\diagup CS$$

während er durch anhaltendes Erhitzen am Rückflusskühler von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 2 Mol. Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge unter Austritt von H^2S ein neues Kondensationsprodukt konstatiren konnte, welches sich als ein stickstoffhaltiger Ringkomplex erwies und in welchem Busch ein Derivat des Dithiobiazolons erkannte.

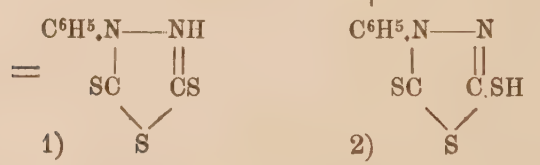
Nach Busch geht die Bildungsweise dieses Körpers zunächst in der Weise vor sich, dass intermediär das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbazinsäure entsteht,

$$C^6H^5NH.NH^2 + CS^2 + K.OH = CS\begin{matrix} NH.NH.C^6H^5 \\ SK \end{matrix} + H^2O$$

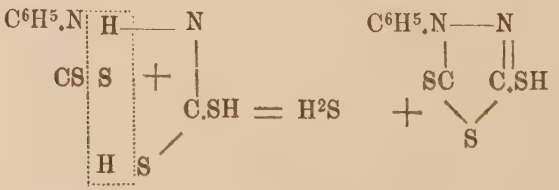
[1]) Diese Berichte 24, 4178b.
[2]) „ „ 27, 2510

welches auch tatsächlich isolirt werden konnte. Bei weiterer Einwirkung eines zweiten Moleküls Schwefelkohlenstoff auf das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure tritt ein Schwefelatom mit einem Imid- und Sulfhydrat-Wasserstoff als Schwefel-Wasserstoff unter Ringbildung aus.

Nach der Theorie waren hiebei zwei tautomere Formeln möglich:



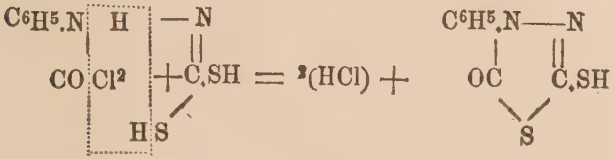
Busch fand jedoch, dass das neue Reaktionsprodukt stark saure Eigenschaften zeigte und sich durch sein Verhalten gegen oxydirende Agentien ganz unzweifelhaft als ein Thiophenol charakterisirte, weshalb Formel I nicht in Betracht gezogen werden konnte. Die Phenylsulfocarbazinsäure ist hier in ihrer tautomeren Form in Reaktion getreten.



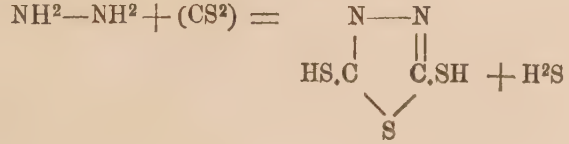
Busch bezeichnete diese Verbindung mit dem Namen **Phenyldithiobiazolonsulfhydrat.**

Wie nun Schwefelkohlenstoff auf die Phenylsulfocarbazinsäure unter Bildung eines Dithiosulfhydrates einwirkt, so vollzieht sich eine ähnliche Reaktion bei der

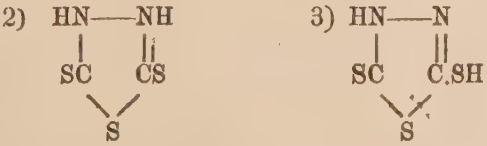
Einwirkung von $COCl^2$ auf diese. Busch erhielt hiebei das Thiobiazolonsulfhydrat



Des Weiteren gelangte auch Busch bei Anwendung seiner Reaktion auf das Hydrazinsulfat zu einem Biazolondisulfhydrat,



dessen Constitution vor kurzem aufgeklärt wurde, da der Theorie nach drei tautomere Formeln möglich gewesen wären.

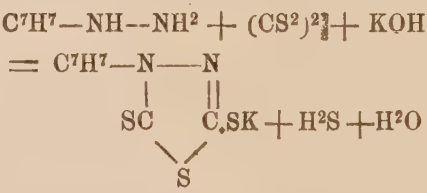


Diese Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin lässt sich nach den bisher gemachten Erfahrungen auf alle primäre Hydrazine anwenden.

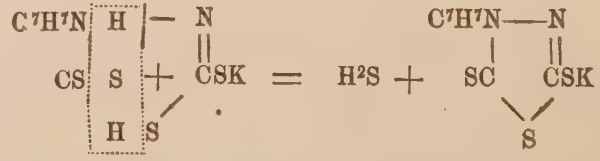
In nachfolgender Arbeit habe ich dieselbe auf das p. Phenylhydrazin ausgedehnt und das Verhalten des hiebei entstehenden Biazolonderivates einer näheren Untersuchung unterworfen.

Theoretischer Teil.

Paratolylhydrazin reagirt unter den in vorhergehenden angegebenen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali in analoger Weise wie das Phenylhydrazin unter Bildung von p-Tolyldithiobiazolonsulfhydrat



Intermediär bildet sich auch hier das Kaliumsalz der Fischer'schen Carbazinsäure, welches in tautomer Form mit dem zweiten Molekül Schwefelkohlenstoff unter Schwefelwasserstoffaustritt, reagirt



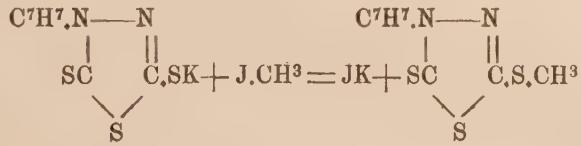
Auch hier kann man das p-Tolylsulfocarbazinsaure Kalium, wie entsprechende Versuche ergeben, isoliren.

Das p-Tolyldithiobiazolonsulfhydrat besitzt stark saure Eigenschaften, indem es mit Soda

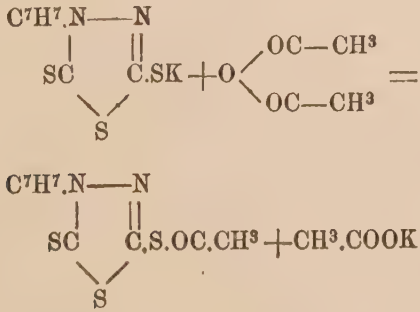
unter lebhaftem Aufbrausen in Lösung geht. Während die freie Säure sehr leicht unter dem Einfluss von Licht und Luft als Thiophenol in das Disulfid übergeht, sind die Salze ziemlich beständige Körper.

Mit Halogenalkylen und Säureanhydriden, sowie Säurechloriden geht das Kaliumsalz des Sulfhydrates krystallisirte Thiophenol-äther resp. -Ester ein.

So entsteht aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz

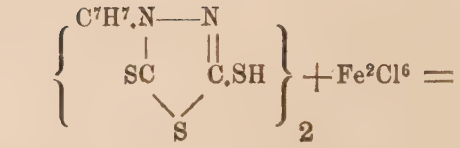


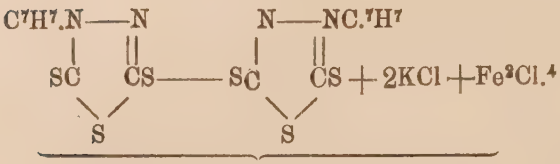
das Paratolyldithiobiazolonmethylsulfid, mit Essigsäureanhydrid



Acetyl-p-tolyldithiobiazolonsulfhydrat etc.

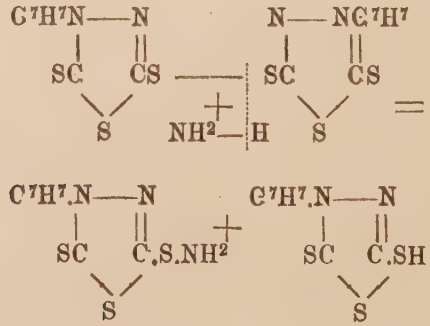
Wie sich alle Thiophenole durch die Bildung von Disulfiden charakterisiren, so geht auch das Sulfhydrat unter Einwirkung oxydirender Agentien wie Jod, Eisenchlorid, salpetriger Säure etc. in alkoholischer Lösung in der Kälte leicht in p-Tolyldithiobiazolondisulfid über.



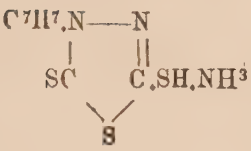


p.Tolyldithiobiazolondisulfid

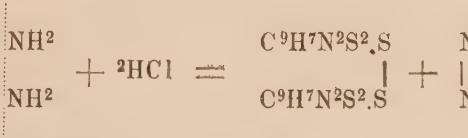
Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieses Disulfids gegen Amine und Diamine. Mit Ammoniak, sowie den primären und secundären aliphatischen Aminen entstehen schön krystallisirte Körper. Die Reaktion verläuft hiebei im Sinne folgender Gleichung:



Es tritt also Spaltung des Moleküls in das p.Tolyldithiobiazolonsulfhydratamin und das Sulfhydrat ein, welch letzteres sich natürlich mit dem überschüssigen Ammoniak in das Ammoniumsalz umsetzt.



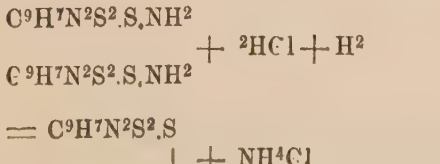
Mit den primären und secundären Aminen der aliphatischen Reihe verläuft die Reaktion in gleicher Weise unter Bildung von zwei- bezw. dreifach substituirtem Sulfhydrylamin. Diese Körper erleiden durch Säuren eine eigentümliche Spaltung, wobei das Disulfid entsteht. Die Bildung des Disulfids konnte hiebei in verschiedener Weise erfolgen. Zunächst sollte man folgenden Verlauf des Prozesses erwarten:



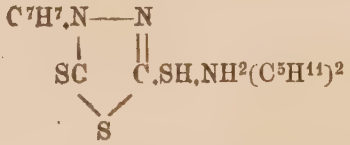
Da nun tatsächlich kein Hydrazin bezw. dessen Chlorhydrat gefunden wurde, wohl dagegen Salmiak, so war doch die Annahme möglich, dass eine Spaltung des Hydrazins in Ammoniak und das bisher noch unbekannte NH:NH stattfinde.

$$2NH^2.NH^2 = NH{:}NH + 2NH^3$$

Genaue Versuche ergaben jedoch, dass tatsächlich nur Ammoniak bezw. Salmiak bei der Spaltung auftritt, der Prozess kann demnach nur unter Aufnahme von Wasserstoff von statten gehen:

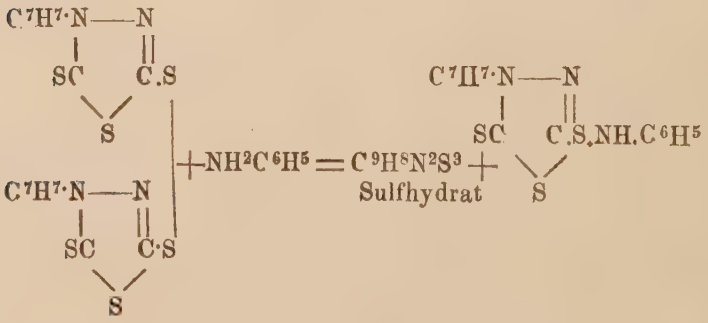


Während sich nun die Amine und Diamine mit dem Disulfid nach gleichem Sinne umsetzen, nimmt das Diamylamin eine Ausnahmsstelle ein. Durch letzteres wird das Disulfid zu zwei Molekülen Sulfhydrat reduzirt und der hiebei erhaltene Körper ist deshalb weiter nichts, wie das Salz, welches das Diamylamin mit dem Merkaptan bildet:



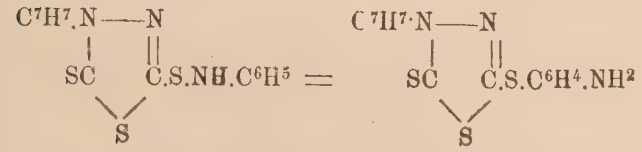
Säuren wirken auf diesen Körper unter Zerfall in das Merkaptan und das betreffende Salz des Diamylamins ein.

In gleicher Weise wie die aliphatischen Amine geben auch die aromatischen Amine und Diamine mit dem Disulfid schön krystallisirende Verbindungen. So erhält man bei längerem Kochen von Disulfid und Anilin einen Körper von folgender Constitution:



Die Beobachtung, dass diese Verbindung durch salpetrige Säure in einen Diazokörper über-

führbar sei, welcher sich mit βNaphtol in einen Azofarbstoff überführen liess, bewies das Vorhandensein einer primären Base, woraus hervorgeht, dass das wohl intermediär entstandene Sulfhydrilaminderivat sich in folgender Weise umgelagert haben muss:



Ganz dementsprechend entsteht mit Methylanilin eine secundäre Base, die mittels salpetriger Säure in ihr Nitrosamin übergeführt werden konnte.

Durch Säuren können diese neuen Körper nicht wie die aus den aliphathischen Aminen resultirenden Verbindungen in Amine und Disulfid gespalten werden, es wurden hiebei vielmehr die Chlorhydrate dieser primären resp. secundären Basen erhalten.

Wie das p.Tolyldithiobiazolonsulfhydrat durch oxydirende Agentien in der Kälte zu Disulfid oxydirt wird, so kann es durch weitere Oxyditation auch in die Sulfonsäure übergeführt werden, welche schön krystallisirende Salze liefert.

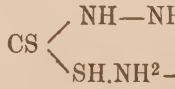
Verschiedene Versuche die CSGruppe im Merkaptan durch Reduktion in CH^2 umzuwandeln, führten zu keinem befriedigenden Ergebniss.

Experimenteller Teil.

Paratolyldithiobiazolonsulfhydrat.

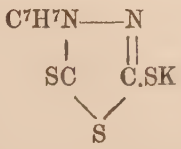
Die Darstellung dieses Körpers wurde nach folgender Weise vorgenommen:

10 Teile p.Tolylhydrazin gelöst in 20 Teilen absoluten Alkohol werden mit 15 Teilen Schwefelkohlenstoff versetzt. Hiebei erstarrt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem Brei von Crystallen, dem p.tolylsulfocarbazinsaurem p.Tolylhydrazin:



Man fügt hierauf, nachdem das Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt ist, 7 Teile reines alkoholisches Aetzkali, gelöst in 25 Teilen absoluten Alkohol, hinzu. Die Flüssigkeit wallt lebhaft auf und färbt sich gelbrot. Nach 6 bis 7 Stunden ist die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes beendet. Von den geringen ungelöst gebliebenen Bestandteilen filtrirt man ab, engt hierauf die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein, worauf sich dann das Kaliumsalz der neuen Verbindung bis zur Hälfte ausscheidet. Aus der Mutterlauge werden die letzten Anteile durch weiteres Einengen gewonnen. Das Rohprodukt, welches meist mit

geringen Mengen von xanthogensaurem Kali verunreinigt ist, wird nach gutem Trocknen auf Thonteller durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Man erhält so das Kaliumsalz des p.Polyldithiobiazolonsulfhydrates



in gelblichweissen, feinen Nadeln, die bei 245° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus bei starker Concentration aus.

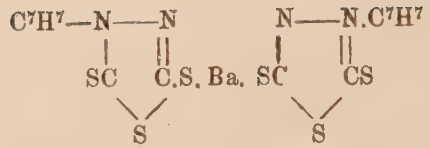
Eine Analyse des Kaliumsalzes, welches bei 100° getrocknet wurde, ergab folgende Zahl:

Berechnet für $C^9H^7S^3N^2K$
$K = 14{,}03\ \%$ Gefunden $14{,}34\ \%$
Subst. = 0,1541
K^2SO^4 = 0,0495

Mit den Metallsalzen liefert die Lösung des Kaliumsalzes charakteristisch gefärbte Niederschläge:

Ag.	Hg.	Cu.	Ni.	Co.	Pl.	Sn.	Zn.	Bi.	Ur.	Ca.	Mg.
gelb, grün, zuletzt schwarz,	gelb	gelbbraun	grün	grün	gelb	orange	weiss	orange	rothraun	weiss leicht löslich	

Die Kalium- und Magnesiumverbindungen sind leicht löslich. Mit Chlorbaryum fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes das Baryumsalz in schönen, weissen, glänzenden Nadeln aus, welches der Analyse gemäss folgende Zusammensetzung hat:



Es kommt daher ein Baryum auf 2 Moleküle des Sulfhydrates

Berechnet = 22,27 % Ba gefunden 21,72 %
Subst. = 0,1825 gr.
Ba SO^4 = 0,0675

Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt das p-Tolyldithiobiazolonsulfhydrat in feinen weissen Nädelchen aus, die sich dem Lichte ausgesetzt sehr bald gelb färben, indem sie durch Oxydation in das Disulfid übergehen. Um das Sulfhydrat hier von Disulfid zu erhalten, schüttelte ich den Niederschlag mit Aether aus — Disulfid löst sich schwer darin — trocknete gut und destillirte dann den Aether möglichst schnell — am besten vor Luft geschützt — zum grössten Theil ab. Aus dem Rückstand erhielt ich nach Zusatz von wenig Gasolin das Sulfhydrat in feinen, schwachgelb gefärbten Nädelchen.

Die Säure löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und absolutem Alcohol, scheidet sich aus verdünntem Alcohol auf Zusatz von Salzsäure crystallinisch ab und ist in Wasser unlöslich. Die Substanz schmilzt bei 155°

Analyse

Berech. für $C^9H^8N^2S^3$	Gef.:		
	I.	II.	III.
H = 3,33 %	3,70 %	—	—
C = 45,00 %	45,02	—	—
N = 11,66 %	—	11,64 %	—
S = 40,00 %	—	—	40,43 %

I.

Angew. Subst. 0,1539
CO^2 = 0,2541
H^2O = 0,0519

II.

Angew. Subst. 0,1939
lieferten 20,5 ccm. N.Gas bei
23° T. u. 743 mm. Bar.

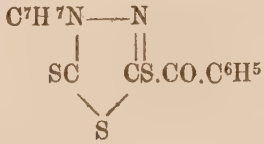
III.

0,1291 Subst. geben 0,3805 $BaSO^4$

Das Sulfhydrat besitzt stark saure Eigenschaften; es löst sich in Soda unter lebhaftem Aufbrausen. Schwache Säuren, wie Essigsäure setzte das Sulfhydrat aus seinen Salzen nicht in Freiheit. Durch organische Säureanhydride und Säurechloride wird die Verbindung leicht acylirt, mit Halogenalkylen setzt sich das Kaliumsalz zu Thiophenoläther um.

Gegen Oxydation zeigt sich das Molekül sehr beständig. Es entstehen zwei Oxydationsprodukte: Durch $\frac{n}{2}$ Jod, Eisenchlorid, dem Luftsauerstoff, in der Kälte das Disulfid, durch Kaliumpermanganat beim Erwärmen die p-Tolyldithiobiazolonsulfonsäure.

Benzoyl-p-tolyldithiobiazolonsulfhydrat.



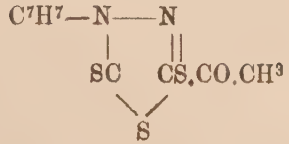
5 Teile des Kaliumsalzes werden in absolutem Alkohol gelöst, sodann mit $2^1/_2$ Teilen Benzoylchlorid versetzt, worauf schon in der Kälte ein voluminöser weisser Crystallbrei ausfällt, der aus feinen Nadeln besteht. Dieselben lassen sich rein aus Benzol auf Zusatz von etwas Aether als feine, weisse Crystalle erhalten, welche sich leicht in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol lösen, in Wasser und Aether unlöslich sind und bei 100° schmelzen.

0,2409 gr. Substanz lieferten 17 ccm. N.
bei 15° T und 730 mm. Bar.

Berechnet für $C^{16}H^{12}N^2S^3$	Gefunden:	
	I.	II.
I N = 8,14	8,14	— %
II S. = 27,91	—	28,43 %

Schwefelbestimmung:
0,1790 gr. Subst. gaben
0,3713 Ba SO^4
= 0,0509 S.

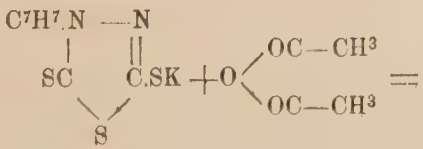
Acetyl-p-tolyldithiobiazolonsulfhydrat.

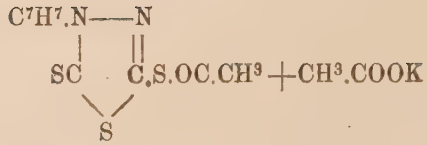


Erwärmt man das Kaliumsalz mit berechneten Mengen Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei langer Crystalle. Dieselben werden abgesaugt und zur Entfernung des nebenbei gebildeten Kaliumacetates mit Wasser gut ausgewaschen. Die etwas gefärbte Masse löst sich nach dem Trocknen auf Thonteller leicht in Chloroform und Benzol und kann aus beiden Lösungsmitteln nach Zusatz von etwas Gasolin durch öfteres Umkrystallisiren in Form schöner, etwas gelblich gefärbten, langen, glänzenden Nadeln erhalten werden, welche sich leicht in Essigsäure, Alkohol, Essigäther lösen und bei 158° schmelzen.

Durch längeres Kochen mit Alkohol wird diese Verbindung teilweise verseift. Setzt man zur alkoholischen Lösung Salzsäure, so scheidet sich das Sulfhydrat ab, welches sich alsbald gelb färbt.

Die Umsetzung des Kaliumsalzes mit Essigsäureanhydrid verläuft nach folgender Gleichung:

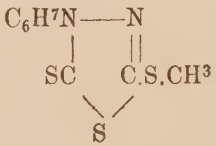




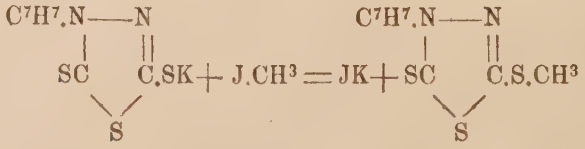
0,2007 gr. Substanz lieferten 18 ccm. N bei 14° T und 738 mm. Bar.

Berechnet für $C^{11}H^{10}N^2S^3$	Gefunden:
N. = 9.93 %	10,19 %

Paratolyldithiobiazolonmethylsulfhydrat.



Fügt man zur alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes Jodmethyl und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so vollzieht sich die Reaktion unter Abscheidung von etwas Jodkalium:



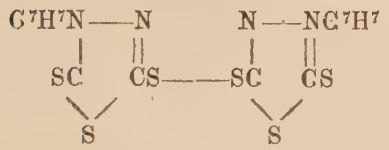
Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von wenig Wasser der Methyläther als eine weisse, filzige Crystallmasse aus. Durch öfteres Umcrystallisiren aus wenig Alkohol erhält man die Verbindung als reinweisse Nadeln, die sich leicht in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Essigäther, schwer in verdünntem Alkohol lösen und bei 115—116 ° schmelzen.

Analyse:

0,1820 gr. Substanz lieferten 17,4 ccm. N.
bei 15° T und 737 mm. Bar.

Berechnet für $C^{10}H^{10}N^2S^3$	Gefunden:
N. = 11,02 %	10,83 %

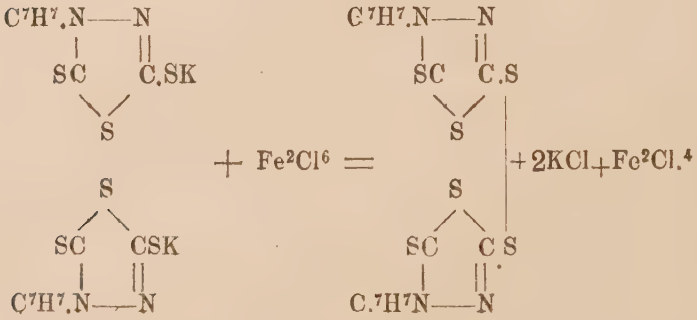
Paratolyldithiobiazolondisulfid.



Versetzt man die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes oder des Sulfhydrates solange in der Kälte mit Eisenchlorid bis ein weiterer Zusatz des Oxydationsmittels nicht mehr den schwarzen Niederschlag des mit dem Biazolonsulfhydrat sich bildenden Eisensalzes hervorruft, so fällt diese Verbindung mit gelber Farbe aus. Auf Zusatz von Wasser wird das entstandene Disulfid vollständig erhalten. Der Niederschlag wird vom überschüssigen Eisenchlorid durch Waschen mit Wasser vollkommen befreit, und hierauf nach gutem Trocknen in Chloroform gelöst. Auf Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung crystallisirt das Disulfid in feinen gelben Nädelchen aus. Löst man jedoch in Benzol und versetzt mit Alkohol, so werden schön orangegelbe, derbe Crystalle erhalten, die sich oft durch längeres Liegen in der Luft schön rabinrot färbten. Das Disulfid ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln wie Alkohol, Essigäther, Eisessig nur schwer löslich,

Es ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 139 bis 140 °.

Die Oxydation des Kaliumsalzes verläuft in folgendem Sinne:



Analyse:

Berechnet für $C^{18}H^{14}N^4S^6$	Gefunden: I.	II.
C = 45,19 %	45,45	— %
H = 2,94 %	3.31	— %
S = 40,17 %	—	40,26 %

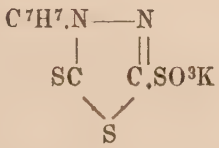
Kohlenwasserstoffbestimmung:
0,1287 gr. Substanz gaben:
0,2146 CO^2
0,0385 H^2O

Schwefelbestimmung:
0,1351 Subst. gaben:
0,3965 gr. $BaSO^4$
= 0,0544 S.

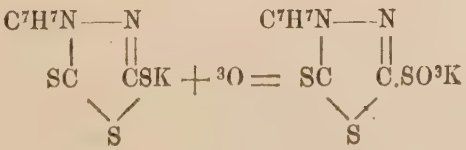
Das Disulfid ist in wässrigem Alkali leicht löslich. Durch Kochen mit alcoholischem Kali wird es zu Merkaptan reduzirt. Mit den aliphatischen und aromatischen Aminen und Diaminen

reagirt es, wie Eingangs schon erwähnt, lebhaft unter Bildung eigenthümlich sich verhaltender Körper. In gleicher Weise tritt es auch mit alkoholischem Ammoniak in Reaktion.

Paratolyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium.



Das Kaliumsalz des p.Tolyldithiobiazolonsulfhydrates wird in der 10fachen Menge Wasser gelöst und in einem Zeitraum von zwei Stunden eine wässrige Lösung ($2^0/_0$) der für 30 berechneten Menge (2 Molek.) Kaliumpermanganat zugesetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Entfärbung auf Zusatz von Permanganat momentan ein. Von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd wird die Oxydationsflüssigkeit abfiltrirt, sodann fast bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand erstarrt hierauf zu einer gelben Crystallmasse. Aus einer concentrirten, wässerigen Lösung crystallisirt das Kaliumsalz in schönen weissen, langen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt und deshalb in Schwefelsäure nicht mehr zu bestimmen ist.

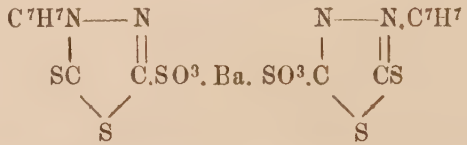


Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Wasser und ist unlöslich in Aether und Benzol.

Analyse:
0,124 gr. Substanz lieferten
0,032 K^2SO^4

Berechnet für $C^9H^7N^2S^3KO^3$	Gefunden:
11,96 % K	11.53 % K

Das **Baryumsalz** der p-Tolyldithiobiazolonsulfonsäure erhält man in glänzend weissen Blättchen, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit einer conc. Chlorbaryumlösung vorsetzt.

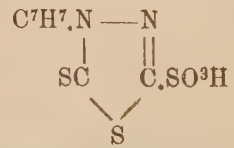


Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Salz in langen glänzenden Nadeln erhalten.

Analyse:
0,1183 gr. Subst. gaben
0,0385 gr. $BaSO^4$

Berechnet für $C^{18}H^{14}N^4S^6Ba$	Gefunden:
19,26 % Ba	19,13 % Ba

Paratolyldithiobiazolonsulfonsäure.



Da aus dem Kaliumsalz der Sulfonsäure auf Säurezusatz keine Ausscheidung erfolgte, so dampfte

ich die saure Flüssigkeit bis auf geringen Rückstand ein. Sodann wurde mit Aether gut ausgeschüttelt und derselbe ohne zu trocknen fast völlig abdestillirt. Es resultirte hiebei ein bräunlich gefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit im evacuirten Exsiccator in Nadeln erstarrte. Die Crystallmasse konnte auf Thonteller nicht getrocknet werden, da sie hiebei unter allmählicher Zersetzung sehr schnell zerfloss. In Alcohol, Aether und Wasser ist die Säure leicht löslich und auch aus Alcohol auf Zusatz von Gasolin in einer Kältemischung in feinen, weissen Nadeln crystallisirbar. Infolge der Unbeständigkeit der Crystalle an der Luft konnten dieselben auf keiner Weise isolirt werden, so dass eine Verbrennung nicht vorgenommen werden konnte.

Die Sulfonsäure ist eine starke Säure, welche mit Soda unter lebhaftem Aufbrausen weisse Nadeln von p-Tolyldithiobiazolonsulfonsaurem Natron bildet. Infolge der Zersetzlichkeit besitzt die Säure einen unangenehmen Geruch. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser volumöser Niederschlag, der ziemlich beständig ist und sich erst nach längerer Zeit schwarz färbt. Das Silbersalz ist in Salpetersäure nicht löslich, leicht löslich jedoch in Ammoniak.

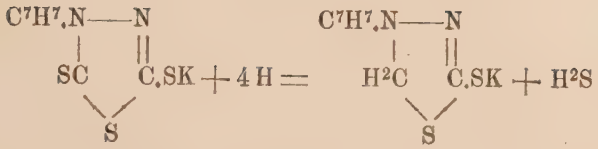
Gelegentliche Versuche aus dem p-Tolyldithiobiazolonsulfonsaurem Kalium durch Abspaltung der Sulfogruppe mittels verdünnter Schwefelsäure zum p-Tolyldithiobiazolon zu gelangen, führten zu keinem Resultat. Sowohl durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Sulfosäure mit verd. H^2SO^4 am Rückflusskühler als auch durch Erhitzen im Einschlussrohr auf 200° wurde durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether ein dunkelgefärbtes Oel er-

halten, welches sich in beiden Fällen als die freie p-Tolyldithiobiazolonsulfonsäure erwies.

Reduktion des Kaliumsalzes des p-Tolyldithiobiazolonsulfhydrats.

Um von dem Dithiobiazolonsulfhydrat zu dem Thiobiazolonsulfhydrat, durch Austausch der CS-Gruppe gegen CH^2 zu gelangen, löste ich 10 Teile des Kaliumsalzes in ungefähr 100 Teilen verdünntem Alkohol und setzte in einem Zeitraum von 3 bis 4 Stunden etwa 300 gr. 3% Natriumamalgam zu. Sobald eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure und Erhitzen bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes mit Eisenchlorid einen reingelben, nicht mehr schwarz werdenden Niederschlag gab, wurde die Reaktion als beendet betrachtet und das Filtrat hierauf vom Alkohol durch Abdestilliren möglichst befreit, sodann mit Wasser aufgenommen und durch Salzsäure unter beständiger Abkühlung zersetzt. Es fiel hiebei ein dunkelgefärbtes Oel aus, welches getrennt und möglicht gut getrocknet wurde. In Benzol löste sich dasselbe sehr leicht und krystallisirte auf Zusatz von Gasolin in ziemlich derben Crystallen aus. Eine Schwefelbestimmung hievon ergab folgendes Resultat:

0,1583 gr. Substanz gaben:
0,3575 Ba SO^4
Berechnet für nachfolgende Formel
S = 30,47
Gefunden: 31,02



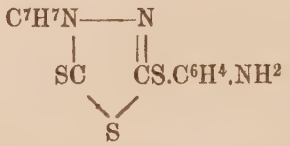
Die Ausbeute an diesem Körper war jedoch so gering, dass weitere Analysen nicht mehr vorgenommen werden konnten.

Trotz öfterer und modificirter Versuche — wie die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure statt Natriumamalgam — nochmals zu diesem Körper zu gelangen, konnte kein Erfolg mehr erzielt werden.

Nachdem ich auf diese Weise nicht zum Biazolin gelangen konnte, versuchte ich dessen Disulfid darzustellen in der Annahme, dass dieses leichter zu isoliren und der Zersetzungen nicht so sehr unterworfen sei.

Zu diesem Zwecke wurde die mit Natriumamalgam reduzirte Flüssigkeit sogleich mit Salzsäure zersetzt, zur Entfernung des stets auftretenden Schwefelwasserstoffes gelinde erwärmt und nach dem Erkalten mit Eisenchlorid ausgefällt. Es entstand ein orangefarbiger Niederschlag, der sich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform löste, jedoch in keiner Weise krystallinisch erhalten werden konnte und deshalb auch nicht weiter untersucht wurde.

Amidophenol-p-tolyldithiobiazolonsulfid.



Suspendirt man Disulfid in fein verriebenen Zustande in absolutem Alkohol und bringt es hierauf am Rückflusskühler durch Kochen mit Anilin zur Lösung, so entsteht nach Zusatz von Essigsäure behufs Entfernung des überschüssigen Anilins ein crystallinischer Niederschlag. Dieser wird sodann nach erfolgtem Trocknen durch anhaltendes Kochen unter Zusatz von etwas Tierkohle in absolutem Alkohol zur Lösung gebracht. Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisirt daraus die neue Verbindung in schönen glänzenden, gelblichweissen Krystallen, die bei 173° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, jedoch schwer in Alkohol und Aether.

Analyse:

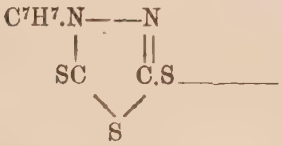
Berechnet für $C^{15}H^{13}N^3S^3$	Gefunden: I.	II.
N = 12,65	12.98	— %
S = 29,00	—	29.29 %

0,1525 gr. Subst. gaben 17,6 ccm. N bei 19° T. und 745 mm. Bar.

0.1324 gr. Subst. gaben
0,2825 gr. $BaSO^4$

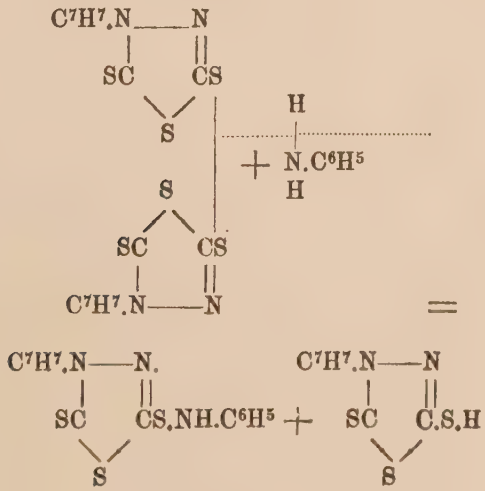
Da dieser Körper durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure sich unzweifelhaft als eine primäre Base charakterisirte, so konnte nur die Mög-

lichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Gruppe



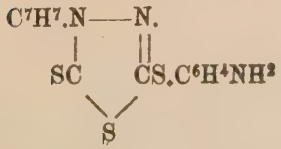
durch Umlagerung in den Benzolkern eingetreten ist, nachdem sich intermediär zunächst ein Phenyl-p-tolyldithiobiazolonsulfimid gebildet hatte.

I.



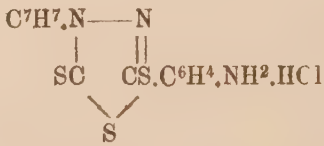
II.

Durch Umlagerung



Der Körper besitzt basische Natur und gibt mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat, mit Platinchlorid dessen Platindoppelsalz.

Chlorhydrat



Die Base wird in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten die nötige Menge alkoholischer Salzsäure zugesetzt, worauf das Chlorhydrat in feinen, weissen Nädelchen ausfällt. Die Ausscheidung erfolgt oftmals besser durch Zusatz von Aether.

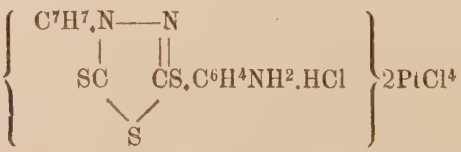
Analyse:

Berechnet für $C^{15}H^{14}N^3S^3Cl$. Gefunden:
9,65 % Cl 9,93 % Cl

Angewandte Subst. 0,1473
AgCl = 0,0593

Das Chlorhydrat färbt sich bei längerem Liegen an der Luft gelblich. Im Wasser löst er sich nicht, sondern zerfällt sofort infolge Dissozation in seine Componenten.

Platindoppelsalz



Löst man die Base in absolutem Alkohol, fügt einige Tropfen alkoholische Salzsäure zu und versetzt mit Platinchloridlösung, so scheidet sich das

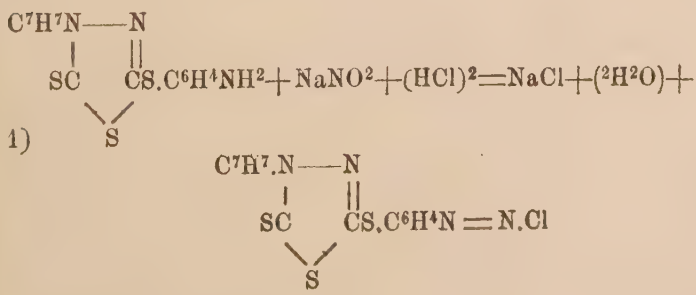
Doppelsalz mit rotgelber Farbe mikrokrystallinisch ab. Dasselbe wird gut mit Wasser ausgewaschen. Es löst sich in keinem der bekannten Lösungsmitteln. Alkoholische Salzsäure verdünnt mit absolutem Alkohol löst das Salz nach anhaltendem Kochen, woraus es in kleinen Nädelchen crystallisirt.

Analyse:

Berechnet für $(C^{15}H^{14}N^3S^3Cl)^2 + PtCl^4$	Gefunden:
Pt = 18,19 %	18,29 %

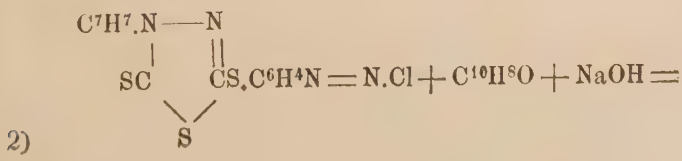
0,123 gr. Subst. gaben 0,0225 Pt.

Zum Nachweis, dass im Amido-phenyl-p.-tolyldithiobiazolonsulfid eine primäre Base vorliegt, wurde dasselbe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure angesäuert und unter beständiger Abkühlung berechnete Mengen Natriumnitrit zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei etwas gelb und lies sich erwärmen, ohne dass Stickstoff entwich. In eine alkalische Lösung von β.-Naphtol eingegossen, fiel sofort ein roter Körper aus, dem folgende Formel zukommt:

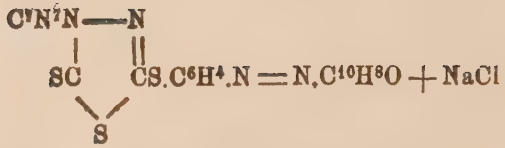


1) $C^7H^7N—N$ / SC $CS.C^6H^4NH^2 + NaNO^2 + (HCl)^2 = NaCl + (^2H^2O) +$ / S

$C^7H^7.N—N$ / SC $CS.C^6H^4N = N.Cl$ / S



2) $C^7H^7.N—N$ / SC $CS.C^6H^4N = N.Cl + C^{10}H^8O + NaOH =$ / S



Der Farbstoff löst sich in wenig siedendem Benzol und fällt daraus beim Erkalten mikrokrystallinisch aus. Sonstige Lösungsmittel sind noch Alkohol und Chloroform. Es schmilzt unscharf bei 219°.

Von conc. H^2SO^4 wird es mit rötlich-violetter Farbe aufgenommen.

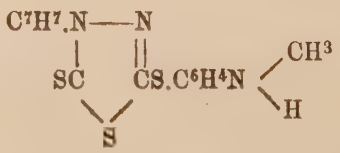
Analyse:

0,1460 gr. Subst. lieferten 15,6 ccm. Gas bei 20 ° T und 740 mm. Bar.

Berechnet für $C^{25}H^{18}N^4S^3O$	Gefunden:
N = 11,52	11,89

Durch Bildung dieses Azokörpers ist der Nachweis einer primären Base hinreichend geliefert.

Monomethylamidophenyl-p-tolyldithiobiazolonsulfid



In gleicher Weise wie das Disulfid mit Anilin reagirt, so tritt auch die Spaltnng edelbenss mit Monomethylanilin ein. Man erhitzt zu die-

sem Zwecke 2 Teile Disulfid mit 1 Teile Monomethylanilin etwa 20 Minuten bis zur Siedetemperatur des Letzteren, worauf alsbald die Lösung des Disulfids eintritt. Nach dem Erkalten erstarrt die Reaktionsflüssigkeit zu einem Brei feiner Crystalle. Dieselben werden nach dem Absaugen der Mutterlauge auf Thonteller getrocknet und sodann durch anhaltendes Kochen in absolutem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten die Verbindung in weissen Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Essigäther und schmilzt bei 184 °.

Analyse:

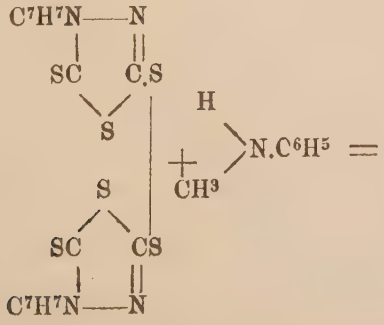
Berechnst für $C^{16}H^{15}N^3S^3$	Gefunden:
H = 4,34 %	= 4,71 %
C = 35,65 %	= 55,76 %

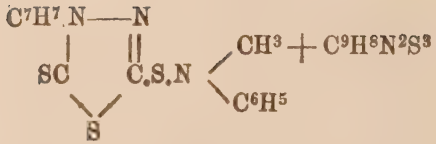
0,1560 gr. Substanz gaben

CO^2 = 0,3192

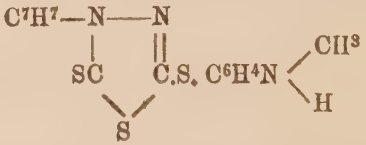
H^2O = 0,0663

Die Reaktion verläuft hier in gleicher Weise wie beim Anilin. Zunächst tritt Spaltung des Moleküls Disulfid in Sulfhydrat und einen Körper folgender Constitution ein:



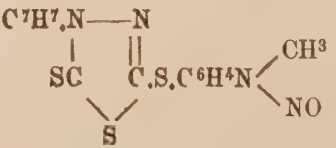


Durch Umlagerung tritt sodann die Bindung im Phenylkerne ein, indem ein Wasserstoff aus diesem in die Amidogruppe wandert und so die secundäre Base wieder regenerirt wird.



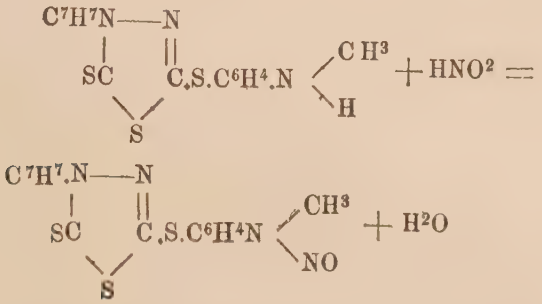
Dass in der Tat in vorstehender Verbindung eine secundäre Base vorliegt, geht daraus hervor, dass dieselbe durch salpetrige Säure in ihr Nitrosamin überführbar ist.

Nitrosamin
des Monomethylamidophenyl-p-tolyldithiobiazolonsulfid.



Monomethylamidophenyl-p-tolyldithiobiazolonsulfid wird in der nötigen Menge absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst, mit alkolischer Salzsäure angesäuert und hierauf unter Kühlung eine

berechnete Menge (1 Mol.) Natriumnitrit in wässeriger Lösung zugesetzt. Es scheidet sich hierauf alsbald ein Brei freier Cristalle ab, welche aus absoluten Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung wird in feine, weisse Nadeln gewonnen.



Der Körper löst sich in Benzol, Chloroform und Aether, erweicht bei 125° und schmilzt bei 127 °

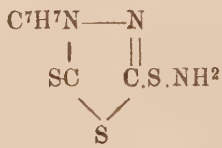
Analyse:

Berechnet für $C^{16}H^{14}N^4S^3O$ Gefunden:

14,97 % 15,09 %

0,1172 gr. Subst. lieferten 16 ccm. Gas bei 21° T und 739 mm. Bar.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Disulfid.



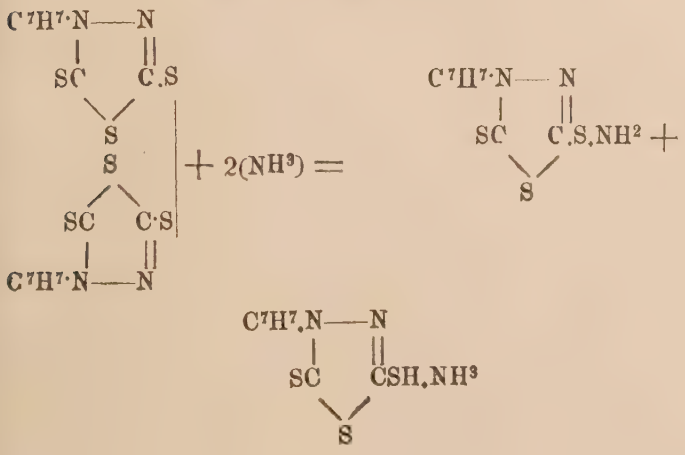
3 gr. Disulfid wurden möglichst fein zerrieben, in ungefähr 10 gr. absolutem Alkohol suspendirt und hierauf mit 10 gr. alkoholischem Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es erfolgte alsbald Lösung, nachdem die gelbe Farbe des Disulfids in weisse umgeschlagen war. Von geringem, ungelöstem Rückstande wurde abfiltrirt und sodann die Flüssigkeit mit soviel Wasser versetzt, bis eine geringe Trübung entstand. Es fällt dann nach kurzer Zeit die Verbindung als weisser, voluminöser, crystallinischer Niederschlag aus, der schnell abgesaugt, getrocknet und in wenig absolutem Alkohol gelöst werden muss. Der Körper crystallisirt als feine, weisse Nadeln aus, welche sich leicht in Benzol, Alcohol und Chloroform, sowie durch Erwärmen auch in Aether lösen, aus diesen Lösungsmitteln jedoch nicht mehr unzersetzt erkalten werden können. Durch längeres Liegen an Licht und Luft färbt sich der Körper gelb. Schmelzpunkt 150°.

Aus seiner alkoholischen Lösung konnte mit alkoholischer Salzsäure ein Chlorhydrat nicht erhalten werden, vielmehr trat — wie bereits früher erläutert — eine Spaltung in Disulfid und Chlorammonium ein.

$$C^9H^7N^2S^2.S.NH^2 + {}^2HCl + {}^2H =$$
$$C^9H^7N^2S^2.S.NH^2$$
$$C^9H^7N^2S^2.S + 2(NH^4Cl)$$
$$C^9H^7N^2S^2.S$$

Ammoniak wirkt auf das Disulfid in der Weise ein, dass eine Spaltung in das Sulfhydrat, welches mit überschüssigen NH^3 das Ammoniumsalz bildet, und in obigen Körper eintritt, der als p.Tolyl-dithiobiazolonhydrothiamin aufgefasst werden kann.

Den Vorgang erläutern die Formeln:

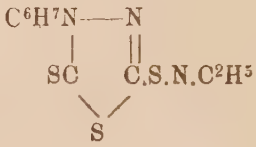


Analyse:

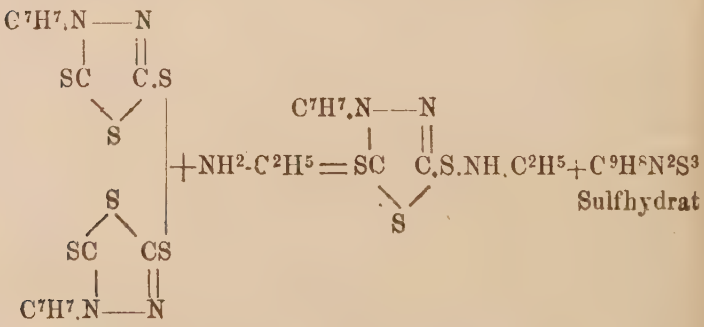
Berechnet für $C^9H^9N^3S^3$	Gefunden:
C = 42,35 %	42,32 %
H = 3,53 %	3,58 %

0,1653 gr. Subst. lieferten
C^2O = 0,2565
H^2O = 0,0533

Einwirkung von Aethylamin auf das Disulfid.



Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man 3 gr. Disuffid, welches feine gepulvert in absolutem Alkohol suspendirt wird, mit 2 gr. einer 33% Lösung von Aethylamin kurze Zeit auf dem Wasserbade. Es erfolgt sehr schnell die Lösung des Disulfids. Aus dem Filtrate scheidet sich auf Zusatz von wenig Wasser die neue Verbindung als voluminöse Crystallmasse aus, welche nach dem Trocknen aus Alkohol umcrystallisirt wird. Der Körper stellt dann feine, weisse Nadeln dar, welche sich in Chloroform, Aether, Benzol und Alcohol lösen und bei 118 bis 119° schmelzen.



Durch Säuren wird auch diese Verbindung analog wie p.Tolyldithiobiazolonhydrothiamin in das Disulfid und das betreffende Salz des Aethylamins gespalten.

Analyse:

Berechnet für $C^{11}H^{13}N^3S^3$ Gefunden

$N = 14{,}84\ \%$ $N = 15{,}06\ \%$

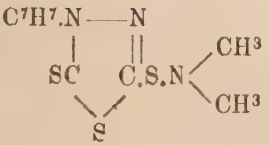
0,1726 Subct lieferten 23,2 ccm. Gas bei 20° T und 745 mm. Bar.

Eine Molekularbestimmung, ausgeführt in Benzol durch Siedepunkts-Erhöhung gab folgende Zahlen:

I. 291 } Mittel = 274
II. 256 }

Berechnet 283.

Einwirkung von Dimethylamin auf das Disulfid.



Gleich wie durch Ammoniak und Aethylamin so wird das Disulfid auch durch Dimethylamin zur Umsetzung gebracht. Behufs Darstellung dieser Verbindung suspendirt man das Disulfid in absolutem Alkohol und erwärmt sodann mit dem Dimethylamin auf dem Wasserbad. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, indem das Disulfid in Lösung geht. Aus dem Filtrate fällt der Körper auf Zusatz von Wasser, in feinen, weissen Nadeln aus, welche behufs Reindarstellung nochmals aus Alcohol auscrystallisirt werden. Die Base löst sich leicht in Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Natronlauge ist sie unlöslich. Sie zerfällt in ätherische Lösung durch Säuren wie die zwei vorhergehenden Verbindungen in

das Disulfid und das Salz des Dimethylamins. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Analyse:

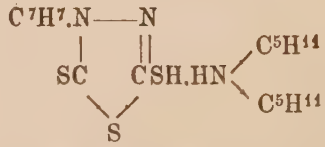
Berechnet für $C^{11}H^{13}N^3S^3$	Gefunden:
C = 46,64 %	46,72 %
H = 4,59 %	4,66 %

0,1250 gr. Subst. gaben

$CO^2 = 0{,}2142$

$H^2O = 0{,}0525$

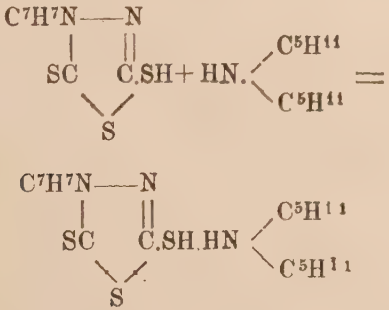
Einwirkung von Diamylamin auf das Disulfid.



3 gr. Disulfid werden in ungefähr 15 ccm. absolutem Alcohol suspendirt und mit etwa 2 gr. Diamylamin durch Erwärmen zur Lösung gebracht. Aus der Flüssigkeit kann durch Wasser die neue Verbindung nicht erhalten werden, solange noch überschüssiges Diamylamin vorhanden ist. Zu dessen Entfernung wird die Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestillirt. Es resultirt hierauf ein braungefärbtes Oel, welches leicht von absol. Alcohol aufgenommen wird. Auf Wasserzusatz fällt nun der Körper in derben Crystallen aus, die etwas dunkel gefärbt sind. Behufs Reinigung werden dieselben in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, sodann in das Filtrat vorsichtig Wasser eingespritzt, worauf nach kurzer Zeit der Körper

in derben, gelben Nadeln gewonnen wird. Schmelzpunkt 148—149°. Lösungsmittel sind Alkohol und Chloroform. In Benzol, Aether und niedrig siedendem Gasolin löst sich der Körper schwieriger.

Die Reaktion verläuft hier wohl in dem Sinne, dass das Diamylamin das Disulfid zu zwei Molekülen Sulfhydrat reduzirt und hierauf mit dem Merkaptan obiges Salz bildet.



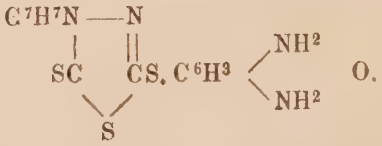
Die Verbindung ist daher leicht löslich in Natronlauge, und wird auch durch Säuren in das Sulfhydrat und das Salz des Diamylamins gespalten.

Analyse:

0,1684 gr. Subt. lieferten 16,8 cm. N
bei 24° T und 735 mm. Bar.

Berechnet für $C^{19}H^{31}S^3N^3$	Gefunden:
N = 10,58 %	10,63 %

Orthodiamidophenylen-p.tolyldithiobiazolonsulfid.



1 Mol. Disulfid, welches in fein pulverisirtem Zustande in Alcohol (abs.) suspendirt worden war, wurde mit 2 Molek. o.Phenylendiamin 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, während welcher Zeit die Lösung des Disulfids allmählich erfolgte. Aus der etwas gefärbten Flüssigkeit fiel das Reaktionsprodukt auf Zusatz von Wasser als voluminöser, graugefärbter Niederschlag aus. Durch Thierkohle in einer alkoholischen Lösung gereinigt, wurde dann der Körper nach Zusatz der nötigen Menge Wassers zum Filtrate als feine, weisse Nädelchen gewonnen, die sich leicht in Chloroform, Aether und Benzol, schwer jedoch in absolutem Alkohol lösten und bei 170° schmolzen.

Analyse:

0,1340 Subst. lieferten 20 ccm. N
bei 23° T und 744 Bar.

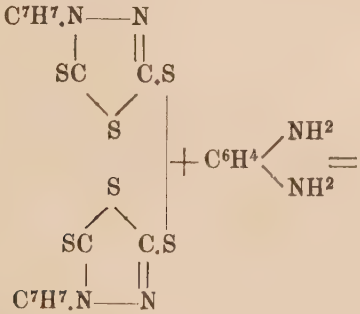
Berechnet für $C^{15}H^{14}N^4S^3$	Gefunden:	
	I.	II.
N = 16,18 %	16,45	— %
S = 27,74 %	—	28,03 %

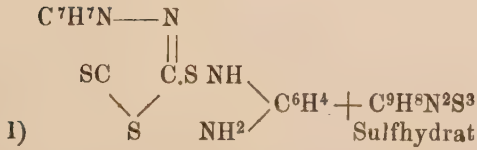
Schwefelbestimmung

0,1455 Subst. gaben 0,2970 $BaSO^4$

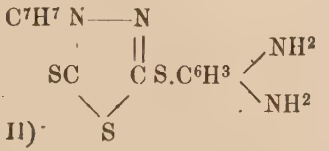
Der Analyse zufolge ist 1 Moleküle

in den Diamidophenylenkern eingetreten.

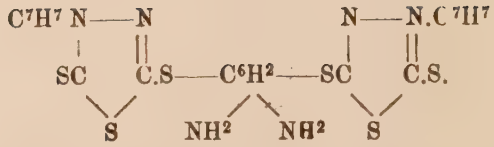




Intermediär ist demnach Körper I entstanden, welcher durch Umlagerung in den Körper II übergegangen ist.

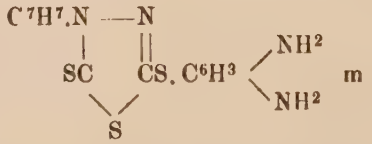


Der Theorie gemäss hätte sich bei der Einwirkung von o:Phenylendiamin auf das Disulfid auch ein Körper folgender Zusammensetzung bilden können:



Das Orthodiamidophenylen-p.tolyldithiobiazolonsulfid lässt sich als primäre Base leicht diazotiren. Mit alkoholischer Salzsäure wird das Chlorhydrat, mit Platinchlorid das Platindoppelsalz erhalten.

Metadiamidophenylen-p.tolyldithiobiazolonsulfid.



In gleicher Weise wie das o.Phenylendiamin reagiren auch 2 Mol. m.Phenylendiamin auf ein Mol. Disulfid und erfolgt die Reaktion unter den gleichen Bedingungen. Da die Lösung des Disulfids beim Zusammenbringen beider Körper momentan entsteht und hierauf das Reaktionsprodukt wegen der schweren Löslichkeit in Alkohol sofort wieder ausfällt, so musste bis zur Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht werden. Aus dem Filtrate fällt beim Erkalten die Verbindung in weissen Nadeln aus. Zusatz von etwas Wasser bewirkt reichlichere Ausscheidung. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Er ist leicht in Chloroform und Aether, schwer in Alkohol und Benzol löslich und schmilzt bei 105—106°.

Analyse:

0,1630 gr. Subst. lieferten 24,4 ccm. Gas bei 24° T und 745 mm. Bar.

Berechnet für $C^{15}H^{14}N^4S^3$ Gefunden

N = 16,18 % N = 16,44 %

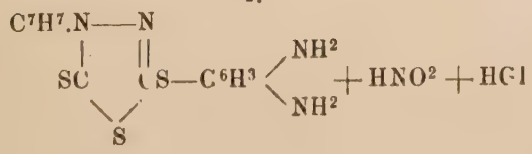
Auch hier ist unter gleichzeitiger Umlagerung nur ein Molekül des Disulfids mit dem m.Phenylendiamin in Reaktion getreten. Die Base gibt mit Salzsäure das Chlorhydrat, mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Dass hier in der That eine primäre Base vorliegt, geht aus dem Verhalten gegen salpetrige Säure hervor. Unter der Annahme, dass beim Diazotiren eine Diazoverbindung entstehen könnte, wurde die alkoholische salzsaure Lösung eines Mol. Metadiamidophenylen-p.tolyldithiobiazolonsulfid mit 2 Molek. Natriumnitrit unter beständiger Abkühlung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei rotbraun. In eine alkoholische Lösung von β.Naphtol eingetragen, fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich auf Wasserzusatz noch vermehrte. Derselbe löste sich leicht in Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol und wurde aus Alkohol-Aether und kleinen roten Crystallen erhalten. Schmelzp. 215—216°. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

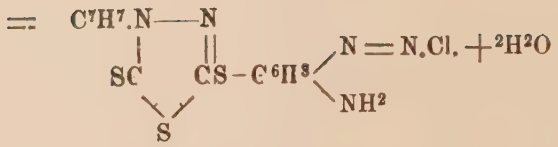
0,1420 gr. Subst. lieferten 18 ccm. N. bei 23° T und 732 mm, Bar.

N = 13,73 %

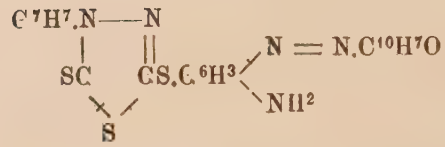
Der Theorie gemäss waren folgende 2 Formeln möglich:

I.



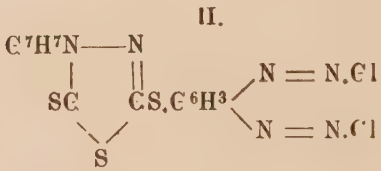


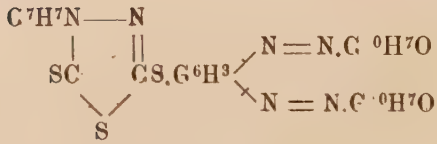
mit βNaphtol:



Für diesen Körper werden 13,97 % N berechnet.

II.





Berechnet 12,80 % N

Der Analyse zufolge käme dem erhaltenen Körper daher die Formel I zu. Eine Diozo-Verbindung wurde also nicht erhalten.

Die im Vorstehenden beschriebene Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. M. Busch ausgeführt. Es drängt mich, meinen verehrten Lehrern, ganz besonders Herrn Privatdozenten Dr. M. Busch meinen tiefgefühlten Dank für die mir freundlichst gewährte Leitung und Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.

Curriculum vitae.

Ich, Karl, Max von Baur-Breitenfeld, geboren am 23. Juni 1869 zu Tutzing als der Sohn des kgl. Oberexpeditors Julius von Baur-Breitenfeld, kath. Confession, besuchte von meinem 6ten Jahre ab die Volksschule zu Obernburg a/M. und trat mit 9 Jahren in die Lateinschule zu Aschaffenburg. Einige Jahre später setzte ich mein Studium im Ludwigsgymnasium zu München fort und entschloss mich nach Erlangung des Reife-Zeugnisses für die 2. Gymnasialklasse dem pharmazeutischen Studium zu widmen. Nach zurückgelegter Lehrzeit, bestandenem Gehilfenexamen zu Regensburg im Herbste 1890 und teilweise zurückgelegter Conditionszeit bezog ich im Frühjahr 1892 die Universität Erlangen und studirte während 7 Semester Chemie und Pharmazie. Nach bestandenem pharmazeutischen Staatsexamen im April dieses Jahres vollendete ich vorliegende Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde.